

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION  
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle  
Bureau international



(43) Date de la publication internationale  
4 avril 2002 (04.04.2002)

PCT

(10) Numéro de publication internationale  
**WO 02/26401 A1**

(51) Classification internationale des brevets<sup>7</sup> : B05D 7/24,  
C23C 14/04, 16/04

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : CEBAL  
SA [FR/FR]; 98, boulevard Victor Hugo, F-92115 Clichy  
(FR).

(21) Numéro de la demande internationale :  
PCT/FR01/02992

(72) Inventeurs; et  
(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : BEN-  
MALEK, Mohamed [FR/FR]; 7, rue Franz Schubert,  
F-38400 Saint Martin d'Hères (FR). JUPIN, Alain  
[FR/FR]; 19, rue des Rondes, F-51800 Sainte Menhould  
(FR).

(22) Date de dépôt international :  
27 septembre 2001 (27.09.2001)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(74) Mandataire : FENOT, Dominique; Péchiney, 217, cours  
Lafayette, F-69451 Lyon Cedex 06 (FR).

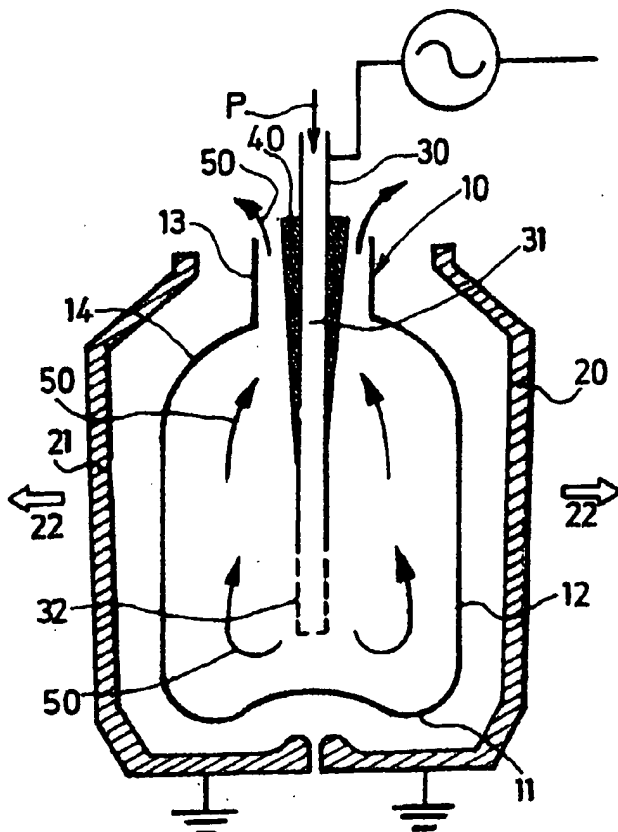
(30) Données relatives à la priorité :  
00/12365 28 septembre 2000 (28.09.2000) FR

(81) États désignés (national) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,  
BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ,

[Suite sur la page suivante]

(54) Title: METHOD FOR DEPOSITION OF AN INTERNAL COATING IN A PLASTIC CONTAINER

(54) Titre : PROCÉDE DE DÉPÔT D'UN REVÊTEMENT INTERNE DANS UN RÉCIPIENT EN MATIÈRE PLASTIQUE



(57) Abstract: The invention concerns a method for making plastic containers, which includes shaping the container, deposition of a coating having barrier properties to diffusion on an internal surface, said method being plasma-assisted under pressure close to atmospheric pressure. The invention is characterised in that said coating has a thickness ranging between 150 and 1500 Å and comprises a material or a mixture of materials belonging to the following group: amorphous carbon, hydrogenated or not, nitrogenous or not, oxides, nitrides or carbides or their mixture or their combination of one or several of the following metals (Si, Mg, Al, Ti, Zr, Nb, Ta, Mo, W, V). Preferably the coating is a mixture comprising carbon with polymeric trend and silicon oxide and the substrate is a thermoplastic material such as polyolefin, typically polyethylene or polypropylene, or a polyester, typically, PET or PEN.

(57) Abrégé : Procédé de fabrication de récipients en matière plastique incluant, après la mise en forme du récipient, le dépôt sur la surface interne d'un revêtement ayant des propriétés barrières à la diffusion, ledit procédé étant effectué par assistance plasma sous une pression voisine de la pression atmosphérique caractérisé en ce que ledit revêtement a une épaisseur comprise entre 150 et 1500 Å et comprend un matériau ou un mélange de matériaux appartenant au groupe suivant: carbone amorphe, hydrogéné ou non, azoté ou non, oxydes, nitrures ou carbures ou leur mélange ou leur combinaison d'un ou plusieurs des métaux suivants (Si, Mg, Al,

[Suite sur la page suivante]

WO 02/26401 A1



DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

- (84) États désignés (régional) : brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Publiée :**

- avec rapport de recherche internationale
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues

*En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.*

## PROCEDE DE DEPOT D'UN REVETEMENT INTERNE DANS UN RECIPIENT EN MATIERE PLASTIQUE

### DOMAINE TECHNIQUE

5

L'invention concerne un procédé de dépôt d'un revêtement interne dans un récipient en matière plastique. Ces récipients sont destinés à contenir des produits liquides à pâteux tels que des produits pharmaceutiques, parapharmaceutiques, cosmétiques et alimentaires.

10

### ETAT DE LA TECHNIQUE

Les récipients en matière plastique sont réputés en général pour leur bonne stabilité chimique à basse température. Par contre la perméabilité relativement  
15 importante des matières plastiques classiquement utilisées pour l'élaboration des récipients ne permettait pas d'obtenir des conteneurs en une seule matière polymérique protégeant efficacement le produit contre une éventuelle perte d'arôme ou une oxydation par l'air ambiant.

20 On connaît par US 4 712 990, US 4 518 344, US 4 512 730, US 4 554 190 et US 4 497 621 un procédé permettant d'obtenir des récipients entièrement plastiques, faciles à recycler, protégeant de façon satisfaisante des produits alimentaires contre une éventuelle perte d'arôme et une pollution par l'air ambiant en cas de stockage prolongé. Ces récipients sont réalisés par co-  
25 injection moulage de plusieurs matières polymériques, par exemple une ou plusieurs polyoléfines et une matière à propriété barrière améliorée telle que l'EVOH (copolymère éthylène - alcool vinylique).

On connaît par WO9522413, FR 2 776 540, DE 43 16 349 et EP 0 773 166 des  
30 procédés permettant d'obtenir le dépôt d'un revêtement, essentiellement

- 2 -

constitué de carbone amorphe sur la surface interne de récipients en matière plastique telle qu'une polyoléfine ou un polyester tel que le PET (polyéthylène téréphtalate) ou le PEN (polyéthylène naphthalate). Il a été en effet constaté que la couche de carbone amorphe présentait de bonnes propriétés barrières à la diffusion qui pouvaient compléter avantageusement celles, non négligeables de matériaux tels que le PET.

### PROBLEME POSE

10

Le premier procédé, consistant à co-injecter différentes matières polymériques est un procédé complexe nécessitant la mise en place de machines sophistiquées avec des outillages de moulage comprenant un très grand nombre de canaux d'alimentation devant conduire la bonne matière à injecter au bon endroit. La viscosité d'un matériau étant très sensible à la température, l'écoulement simultané d'une même matière polymérique dans un grand nombre de canaux nécessite une parfaite maîtrise de la température régnant dans l'outillage d'injection multiple. De plus, l'injection simultanée de plusieurs matières polymériques de viscosités très différentes - à température égale, l'EVOH est beaucoup plus visqueux que les polyoléfines qu'il côtoie - rend encore plus complexe le problème de la maîtrise de la stabilité structurelle (répartition des épaisseurs) et géométrique des produits co-injectés. La mise au point de tels dispositifs est donc délicate et coûteuse. Elle ne peut se justifier que pour les conteneurs fabriqués en très grandes séries.

25

Le deuxième type de procédé s'appuie sur un dépôt assisté par un plasma généré dans une enceinte sous vide. Ce type de procédé est peu compatible avec la production en grandes cadences et nécessite l'emploi de dispositifs complexes pour sa mise en œuvre dans le cadre de production en grandes séries (enceintes étanches, pompes permettant de réaliser des vides poussés

30

- 3 -

en très peu de temps, générateurs de hautes fréquences, dispositifs de manipulation automatisée, etc... ). La demanderesse a donc cherché un procédé plus économique permettant d'atteindre le même but: obtenir des récipients entièrement polymériques capable de préserver à l'abri de l'air  
5 ambiant et de conserver les arômes des produits tels que des produits pharmaceutiques, parapharmaceutiques, cosmétiques et alimentaires.

### OBJET DE L'INVENTION

10

Un premier objet de l'invention est un procédé de fabrication de récipients en matière plastique incluant, après la mise en forme du récipient, le dépôt sur la surface interne d'un revêtement ayant des propriétés barrières à la diffusion, ledit procédé étant effectué par assistance plasma sous une pression voisine  
15 de la pression atmosphérique caractérisé en ce que ledit revêtement a une épaisseur comprise entre 150 et 1500 Å et comprend un matériau ou un mélange de matériaux appartenant au groupe suivant: carbone amorphe, hydrogéné ou non, azoté ou non, oxydes, nitrures ou carbures ou leur mélange ou leur combinaison d'un ou plusieurs des métaux suivants (Si, Mg, Al, Ti, Zr, Nb,  
20 Ta, Mo, W, V).

De préférence, on effectue ce dépôt, sur la surface interne du récipient, à une vitesse compatible avec les cadences de production industrielles, typiquement d'une ou plusieurs centaines d'unités par minute.

25

Plus particulièrement, le dépôt peut comprendre du carbone amorphe, hydrogéné ou non, azoté ou non, c'est-à-dire un matériau à tendance polymérique, caractérisé par un réseau de chaînes de carbone amorphe susceptibles de comporter des liaisons hydrogène ou azote. La demanderesse  
30 a constaté qu'un tel dépôt a de très bonnes propriétés barrière à la diffusion

- 4 -

d'arômes tels que ceux introduits dans les produits pharmaceutiques, parapharmaceutiques, cosmétiques et alimentaires. Le produit peut ainsi conserver tous ses arômes.

- 5 Il peut comprendre également de l'oxyde de silicium, typiquement un composé  $\text{SiO}_x$ , où  $x$  est compris entre 1,7 et 2,1 suivant le rapport des concentrations en oxygène et en silicium dans le plasma formé. La demanderesse a constaté qu'un tel dépôt a de très bonnes propriétés barrière à la diffusion de l'oxygène. Le produit reste ainsi à l'abri de l'oxydation par l'air  
10 ambiant en cas de stockage prolongé.

Des résultats comparables peuvent être atteints avec un dépôt d'oxyde d'aluminium mais ce dernier doit de préférence se trouver en mélange avec le carbone et/ou l'oxyde de silicium cités précédemment. En effet une couche  
15 ne comportant que de l'alumine est plus fragile et risque de se faïencer si elle a une épaisseur supérieure à 1000 angströms.

De préférence, le dépôt est un mélange comprenant du carbone à tendance polymérique et de l'oxyde de silicium (que nous appellerons par la suite "silice"  
20 pour simplifier) et/ou de l'oxyde d'aluminium. Le produit peut ainsi conserver tous ses arômes et reste à l'abri de l'oxydation par l'air ambiant en cas de stockage prolongé. Le mélange peut être homogène dans toute l'épaisseur du revêtement. Il peut également être très riche en carbone (concentration pouvant atteindre 100%) au voisinage du substrat et très riche en silice  
25 (concentration pouvant atteindre 100%) à la surface, la concentration des éléments respectifs variant continûment entre ces points extrêmes du revêtement. De la sorte, on obtient un dépôt graduel de couches d'abord riches en carbone amorphe puis riches en silice. Le carbone amorphe hydrogéné, situé en sous-couche, assure une meilleure liaison sur le substrat  
30 polymérique thermoplastique et assure une plus grande souplesse au

- 5 -

revêtement obtenu. La couche d'oxyde de silicium ou d'oxyde d'aluminium complète l'effet barrière de la couche de carbone tout en limitant la coloration due au carbone.

- 5 Le dépôt est effectué sur la surface interne du conteneur en matière polymérique, cette dernière étant une matière thermoplastique telle qu'une polyoléfine ou un polyester, typiquement du PET ou du PEN. La paroi d'un tel conteneur peut ainsi être exempte d'une couche polymérique à propriétés
- 10 constitutives de la paroi. Le revêtement selon l'invention confère à la structure de la paroi du tube des propriétés barrières satisfaisantes. L'épaisseur du revêtement est variable selon le matériau choisi. Elle doit être suffisamment épaisse pour conférer à la structure des propriétés barrières se traduisant
- pour l'oxygène, par une perméabilité inférieure à 1 ml/m<sup>2</sup>/jour/atmosphère
  - 15 (norme ASTM D3985)
  - pour la vapeur d'eau, par une perméabilité inférieure à 2 g/m<sup>2</sup>/jour/atmosphère (norme ASTM F327)
  - et pour les arômes, par une perméabilité inférieure à 0,5 10<sup>-6</sup> g/m<sup>2</sup>/jour/mmHg

20

Jusqu'à présent, les conteneurs en matière plastique envisagés pour être utilisés dans le domaine de l'invention étaient, même si cela ne suffisait pas, réalisés dans une matière choisie parmi les matières polymériques ayant des propriétés barrières à la diffusion des gaz améliorées (par exemple le PET). Avec le dépôt

25 réalisé dans le mode préférentiel de l'invention, c'est-à-dire un revêtement composé d'un mélange carbone amorphe et silice, homogène ou à composition graduelle, nous pouvons obtenir, même avec une faible épaisseur du revêtement, des propriétés barrières satisfaisantes de telle sorte qu'il n'est pas nécessaire de choisir un matériau particulier pour le substrat (matière de

30 base de la paroi du conteneur) et que l'on peut prendre des matériaux moins

- 6 -

performants en ce qui concerne leur perméabilité mais plus faciles à mettre en œuvre. Ainsi, une simple polyoléfine peut suffire, en particulier du polypropylène. Celui-ci présente contrairement au PET l'avantage d'être nettement plus facile à mettre en forme: il n'est pas nécessaire de réaliser des  
5 préformes et de contrôler le processus de mise en forme pour obtenir un matériau bi-orienté. Le coût de fabrication de tels conteneurs s'en trouvent notablement diminué.

Selon l'invention, on effectue ce dépôt en utilisant un réacteur plasma de  
10 traitement de surface. Le plasma peut être généré sous différents types de décharges: décharge au travers d'une barrière diélectrique ou décharge de type corona ou décharge lumineuse, avec différents types d'excitation: micro-ondes basses fréquences, courant alternatif de moyenne fréquence. Ces types de génération de plasma présentant l'avantage de pouvoir se faire  
15 sous une pression voisine de la pression atmosphérique.

Le revêtement est obtenu par condensation après décomposition d'un corps ou d'un composé gazeux. Le plasma peut être généré par décharge barrière diélectrique ou décharge de type corona. Dans ce cas, la pression de travail  
20 peut être voisine de la pression atmosphérique, ce qui est appréciable car le temps du traitement peut être notablement diminué et l'opération peut être intégrée plus facilement dans le cycle normal d'une fabrication en grandes cadences.

25 Un mode de réalisation particulièrement avantageux de l'invention consiste à placer le conteneur dans un dispositif comportant deux électrodes: une externe épousant au mieux la forme du conteneur et une autre destinée à entrer dans le conteneur. Le dispositif possède également un moyen d'alimentation injectant un gaz précurseur à l'intérieur du conteneur. Après un  
30 certain temps nécessaire pour évacuer l'air ambiant et le remplacer par le gaz



- 7 -

précurseur, on porte l'électrode introduite à l'intérieur du conteneur à une tension alternative d'une dizaine de kV, l'électrode externe étant reliée à la terre, pour générer le plasma.

- 5 Si le récipient est un corps muni d'un fond relié à une paroi verticale et d'un goulot relié à ladite paroi verticale par une épaule, l'électrode externe peut avoir une forme simple (paroi verticale et fond épousant la forme du fond du récipient) mais, dans ce cas, le dépôt du revêtement au niveau de l'épaule et du goulot risque d'être irrégulier et peu épais. On peut alors envisager
- 10 d'améliorer le dispositif soit en construisant l'électrode externe en plusieurs parties mobiles radialement, lesdites parties ayant une surface interne épousant la forme externe du conteneur, épaule et goulot inclus. Le déplacement radial est défini de telle sorte que le diamètre de l'ouverture offerte lorsque lesdites parties mobiles sont en position extrême soit supérieur au
- 15 diamètre maximum de la paroi verticale du conteneur.

Si cette paroi verticale est cylindrique, on peut également envisager un dispositif semblable à celui illustré aux figures 10e et 10f et présenté dans l'exemple 3 de la demande WO 99/46964: comme le conteneur possède une

20 symétrie de révolution, on le fait tourner autour de son axe de symétrie et on fait passer la surface interne de la paroi du conteneur dans un plasma confiné sous la forme d'un cordon. Les électrodes ont dans ce cas une forme plus simple, la mise en place du conteneur est plus rapide et ne nécessite pas de dispositif complexe avec parties mobiles radialement; enfin le plasma généré a

25 une étendue spatiale plus stable.

Ce procédé présente l'avantage de pouvoir être effectué sous une pression proche de la pression atmosphérique, de préférence entre 200 et 760 millimètres de mercure. Une pression légèrement plus faible que la pression

30 atmosphérique permet de mieux contrôler la pureté du gaz circulant dans le

- 8 -

conteneur. On réalise de préférence un balayage préalable avec un gaz inerte, du type argon pour éviter la formation d'impuretés (risque de réaction avec l'azote de l'air, la vapeur d'eau, etc....) susceptibles de détériorer la qualité de l'adhérence de la couche ainsi déposée.

5

On vise une épaisseur de dépôt comprise entre 150 Å et 1500 Å, de préférence inférieure à 300 Å. Le matériau à déposer peut être tout matériau ayant de bonnes propriétés barrière à la diffusion des arômes et des gaz.. Pour obtenir un dépôt d'alumine, on emploie de préférence comme gaz précurseur du tributyle-aluminium  $\text{Al}(\text{C}_4\text{H}_9)_3$  que l'on fait circuler dilué dans un mélange argon et oxygène. Pour obtenir un dépôt de carbone amorphe, on fait passer un courant de gaz carburé, typiquement de l'acétylène  $\text{C}_2\text{H}_2$  ou du fluorure de carbone  $\text{CF}_4$ . Pour obtenir un dépôt d'oxyde de silicium, on fait circuler un gaz tel que l'HMDSO (hexaméthylidisiloxane) ou le TMDSO (tétraméthylidisiloxane).  
10 Enfin pour obtenir le dépôt d'un revêtement mixte carbone + silice, on fait circuler un mélange de gaz carburé et de gaz précurseur pour le dépôt de silice. Ce mélange a une composition constante ou, dans la variante "dépôt graduel" évoquée ci-dessus, une composition variable passant continûment de 100% de gaz carburé en début de traitement à 100 % de gaz précurseur pour  
15 le dépôt de silice (hexa- ou tétraméthylidisiloxane par exemple) en fin de traitement.  
20

La figure schématise en coupe axiale un premier dispositif destiné à mettre en œuvre le procédé selon l'invention. Un deuxième dispositif, particulièrement  
25 bien adapté aux conteneurs axisymétriques, est décrit dans l'exemple 3 de la demande WO 99/46964 et illustré aux figures 10e et 10f de ce même document.

**EXEMPLE (Figure)**

La paroi interne du conteneur de cet exemple, en polypropylène, a été recouverte d'un revêtement dont l'épaisseur est comprise entre 250 et 300 angströms et comportant un mélange carbone amorphe et silice. Le dépôt du revêtement a été effectué par assistance plasma à l'aide du dispositif illustré sur la figure.

Alors que les électrodes externes **20** et **21** sont mises en position radiale extrême ( sens des flèches **22**), le conteneur **10** est placé à l'intérieur du volume occupé par lesdites électrodes **20** et **21**. Le conteneur **10** comporte un fond **11**, une paroi verticale **12**, un goulot **13** et une épaule **14** reliant la paroi verticale au goulot. Les électrodes externes se rapprochent grâce à un mouvement radial centripète et enserrant le conteneur **10**. Une électrode centrale **30** est introduite dans le volume interne du conteneur. Lorsque ce conteneur est un boîtier cylindrique de 45 mm de diamètre, l'électrode **30** a de préférence un diamètre de 17 mm. Lorsque l'électrode **30** est enfoncée, sa partie **31** au regard de l'épaule **14** et du goulot **13** du boîtier est électriquement isolée avec un manchon isolant **40**. La longueur du manchon isolant, typiquement en téflon, est déterminée de telle sorte qu'il n'y ait pas de dépôt préférentiel au niveau de l'épaule ou du goulot.

L'électrode **30** est creuse. Elle possède une dizaine de perforations **32** de petit diamètre ( $\varnothing < 0,1$  mm) en partie basse et quelques perforations de même diamètre au-dessus. Avant la génération du plasma, de l'argon est injecté à l'intérieur de l'électrode **30** et entraîne l'air ambiant vers l'extérieur du conteneur. Ensuite on injecte le gaz précurseur - un mélange acétylène-TMDSO - et on porte l'électrode **30** à une tension alternative d'une dizaine de kV (comprise entre 10 et 15 kV), l'électrode externe étant reliée à la terre, pour générer le plasma.

- 10 -

Le gaz circule de bas en haut (flèches **50**) et le plasma, généré par une source excitée à 250 kHz avec une puissance électrique de 400 W, vient affleurer la surface interne du conteneur en apportant le mélange carbone-silice du revêtement. Une dizaine de secondes suffit pour obtenir un revêtement de 250 Å.

#### **AVANTAGES DU PROCEDE SELON L'INVENTION**

10

- possibilité d'utiliser pour le substrat un matériau moins coûteux que le PET, du polypropylène par exemple;
- possibilité de choisir pour le revêtement un mélange de matériaux optimal vis-à-vis du compromis souplesse - propriétés barrières;
- 15 • le dépôt est mince et déformable: les propriétés barrières sont maintenues même après utilisation poussée du conteneur.

**REVENDICATIONS**

- 1) Procédé de fabrication de récipients en matière plastique incluant, après la  
5 mise en forme du récipient, le dépôt sur la surface interne d'un revêtement  
ayant des propriétés barrières à la diffusion, ledit procédé étant effectué par  
assistance plasma caractérisé en ce que ledit plasma est généré sous une  
pression voisine de la pression atmosphérique et en ce que ledit revêtement,  
ayant une épaisseur comprise entre 150 et 1500 Å, comprend un matériau ou  
10 un mélange de matériaux appartenant au groupe suivant: carbone amorphe,  
hydrogéné ou non, azoté ou non, oxydes, nitrures ou carbures ou leur mélange  
ou leur combinaison d'un ou plusieurs des métaux suivants (Si, Mg, Al, Ti, Zr, Nb,  
Ta, Mo, W, V).
- 15 2) Procédé selon la revendication 1 dans lequel le revêtement est un mélange  
comprenant du carbone à tendance polymérique et de l'oxyde de silicium.
- 3) Procédé selon la revendication 1 dans lequel le revêtement est un mélange  
comprenant du carbone à tendance polymérique et de l'oxyde d'aluminium.
- 20 4) Procédé selon la revendication 1 dans lequel le revêtement est un mélange  
comprenant du carbone à tendance polymérique, de l'oxyde de silicium et de  
l'oxyde d'aluminium.
- 25 5) Procédé selon la revendication 2 dans lequel le revêtement déposé est très  
riche en carbone au voisinage du substrat et très riche en oxyde de silicium à  
la surface, la concentration des éléments respectifs variant continûment entre  
ces points extrêmes du revêtement

- 12 -

6) Procédé selon la revendication 3 dans lequel le revêtement déposé est très riche en carbone au voisinage du substrat et très riche en oxyde d'aluminium à la surface, la concentration des éléments respectifs variant continûment entre ces points extrêmes du revêtement.

5

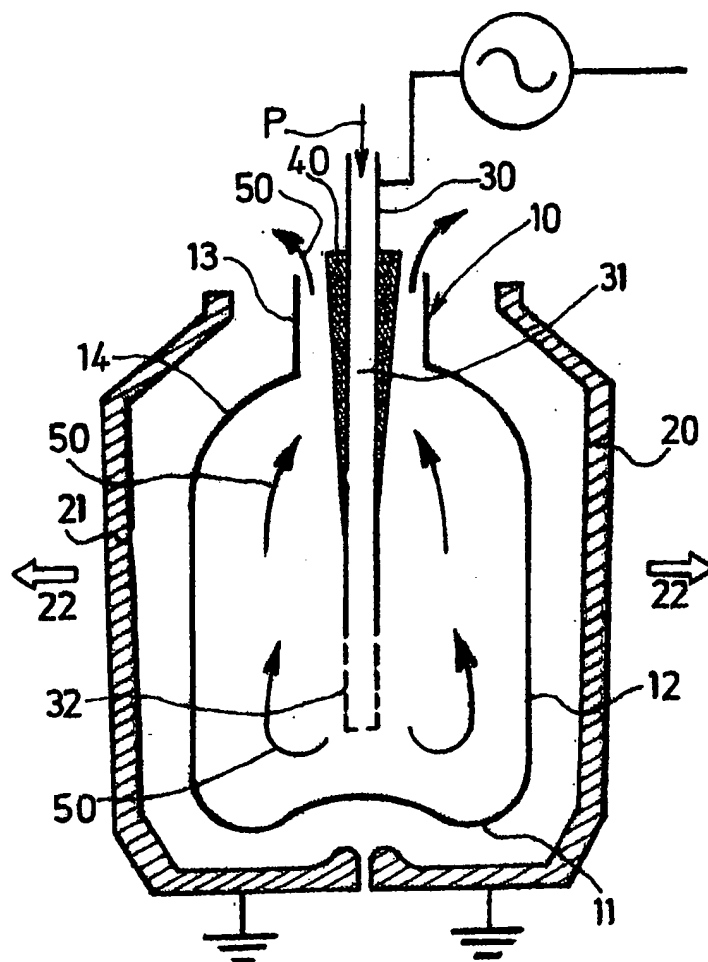
7) Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6 dans lequel la matière du conteneur est une matière thermoplastique telle qu'une polyoléfine, typiquement du polyéthylène ou du polypropylène, ou un polyester, typiquement du PET ou du PEN.

10

8) Conteneur susceptible d'être obtenu par le procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4 caractérisé en ce qu'il est en polypropylène et que sa surface interne est recouverte d'un revêtement dont l'épaisseur est comprise entre 150 et 1500 Å et qui comprend un matériau ou un mélange de matériaux appartenant au groupe suivant: carbone amorphe, hydrogéné ou non, azoté ou non, oxydes, nitrures ou carbures ou leur mélange ou leur combinaison d'un ou plusieurs des métaux suivants (Si, Mg, Al, Ti, Zr, Nb, Ta, Mo, W, V)

15

- 1/1 -

Figure

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 01/02992

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 B05D7/24 C23C14/04 C23C16/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 B05D C23C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 96 33098 A (XMX CORP) 24 October 1996 (1996-10-24) the whole document ---	1
A	FR 2 776 540 A (SIDEL SA) 1 October 1999 (1999-10-01) cited in the application the whole document ---	1
A	WO 95 21948 A (COCA COLA CO) 17 August 1995 (1995-08-17) the whole document ---	1
A	EP 0 773 167 A (SAMCO INTERNATIONAL KENKYUSHO ; KIRIN BREWERY (JP)) 14 May 1997 (1997-05-14) the whole document --- -/--	1

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents:

\*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

\*E\* earlier document but published on or after the international filing date

\*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

\*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

\*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

\*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

\*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

\*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

\*Z\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

23 January 2002

Date of mailing of the international search report

31/01/2002

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5618 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Brothier, J-A



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int~~er~~national Application No

PCT/FR 01/02992

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 93 24243 A (POLAR MATERIALS INC) 9 December 1993 (1993-12-09) the whole document ---	1
A	WO 95 22413 A (COCA COLA CO) 24 August 1995 (1995-08-24) cited in the application the whole document -----	1

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 01/02992

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9633098	A	24-10-1996	AU 5257696 A	07-11-1996
			WO 9633098 A2	24-10-1996
			US 5679412 A	21-10-1997
FR 2776540	A	01-10-1999	FR 2776540 A1	01-10-1999
			AU 740485 B2	08-11-2001
			AU 2938999 A	18-10-1999
			BG 104787 A	31-05-2001
			BR 9909196 A	05-12-2000
			CN 1298328 T	06-06-2001
			CZ 20003390 A3	12-09-2001
			EP 1068032 A1	17-01-2001
			WO 9949991 A1	07-10-1999
			HU 0102593 A2	28-11-2001
			NO 20004779 A	24-11-2000
			PL 343173 A1	30-07-2001
WO 9521948	A	17-08-1995	US 5565248 A	15-10-1996
			AT 207134 T	15-11-2001
			BR 9505647 A	16-01-1996
			DE 69523226 D1	22-11-2001
			EP 0693137 A1	24-01-1996
			JP 8508964 T	24-09-1996
			NO 954008 A	09-10-1995
			WO 9521948 A1	17-08-1995
			ZA 9501047 A	02-05-1996
EP 0773167	A	14-05-1997	JP 2788412 B2	20-08-1998
			JP 8053117 A	27-02-1996
			EP 0773167 A1	14-05-1997
			US 5798139 A	25-08-1998
			CA 2196894 A1	22-02-1996
			WO 9605112 A1	22-02-1996
WO 9324243	A	09-12-1993	AU 666389 B2	08-02-1996
			AU 4403093 A	30-12-1993
			BR 9305536 A	26-12-1995
			CA 2112102 A1	09-12-1993
			EP 0601166 A1	15-06-1994
			JP 7502561 T	16-03-1995
			MX 9303141 A1	29-04-1994
			PL 302309 A1	25-07-1994
			WO 9324243 A1	09-12-1993
			US 5378510 A	03-01-1995
			US 5645643 A	08-07-1997
			US 5704983 A	06-01-1998
WO 9522413	A	24-08-1995	AT 179914 T	15-05-1999
			BR 9505649 A	19-03-1996
			DE 29522125 U1	24-02-2000
			DE 69509597 D1	17-06-1999
			DE 69509597 T2	16-12-1999
			DK 693975 T3	01-11-1999
			EP 0693975 A1	31-01-1996
			ES 2131810 T3	01-08-1999
			JP 8509166 T	01-10-1996
			NO 954105 A	16-10-1995
			WO 9522413 A1	24-08-1995

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 01/02992

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9522413	A	US 6276296 B1	21-08-2001
		US 6149982 A	21-11-2000
		US 5849366 A	15-12-1998
		ZA 9501048 A	12-10-1995
<hr/>			

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Den e Internationale No

PCT/FR 01/02992

## A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

CIB 7 B05D7/24 C23C14/04 C23C16/04

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

## B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 B05D C23C

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	WO 96 33098 A (XMX CORP) 24 octobre 1996 (1996-10-24) le document en entier ---	1
A	FR 2 776 540 A (SIDEL SA) 1 octobre 1999 (1999-10-01) cité dans la demande le document en entier ---	1
A	WO 95 21948 A (COCA COLA CO) 17 août 1995 (1995-08-17) le document en entier ---	1
A	EP 0 773 167 A (SAMCO INTERNATIONAL KENKYUSHO ; KIRIN BREWERY (JP)) 14 mai 1997 (1997-05-14) le document en entier --- -/-	1



Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents



Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

\* Catégories spéciales de documents cités:

- \*A\* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- \*E\* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- \*L\* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- \*O\* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- \*P\* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

\*T\* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

\*X\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

\*Y\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

\*Z\* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

23 janvier 2002

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

31/01/2002

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Brothier, J-A

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dem. Internationale No  
PCT/FR 01/02992

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	WO 93 24243 A (POLAR MATERIALS INC) 9 décembre 1993 (1993-12-09) le document en entier -----	1
A	WO 95 22413 A (COCA COLA CO) 24 août 1995 (1995-08-24) cité dans la demande le document en entier -----	1

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Derrière Internationale No

PCT/FR 01/02992

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 9633098	A	24-10-1996	AU 5257696 A	07-11-1996
			WO 9633098 A2	24-10-1996
			US 5679412 A	21-10-1997
FR 2776540	A	01-10-1999	FR 2776540 A1	01-10-1999
			AU 740485 B2	08-11-2001
			AU 2938999 A	18-10-1999
			BG 104787 A	31-05-2001
			BR 9909196 A	05-12-2000
			CN 1298328 T	06-06-2001
			CZ 20003390 A3	12-09-2001
			EP 1068032 A1	17-01-2001
			WO 9949991 A1	07-10-1999
			HU 0102593 A2	28-11-2001
			NO 20004779 A	24-11-2000
			PL 343173 A1	30-07-2001
WO 9521948	A	17-08-1995	US 5565248 A	15-10-1996
			AT 207134 T	15-11-2001
			BR 9505647 A	16-01-1996
			DE 69523226 D1	22-11-2001
			EP 0693137 A1	24-01-1996
			JP 8508964 T	24-09-1996
			NO 954008 A	09-10-1995
			WO 9521948 A1	17-08-1995
			ZA 9501047 A	02-05-1996
EP 0773167	A	14-05-1997	JP 2788412 B2	20-08-1998
			JP 8053117 A	27-02-1996
			EP 0773167 A1	14-05-1997
			US 5798139 A	25-08-1998
			CA 2196894 A1	22-02-1996
			WO 9605112 A1	22-02-1996
WO 9324243	A	09-12-1993	AU 666389 B2	08-02-1996
			AU 4403093 A	30-12-1993
			BR 9305536 A	26-12-1995
			CA 2112102 A1	09-12-1993
			EP 0601166 A1	15-06-1994
			JP 7502561 T	16-03-1995
			MX 9303141 A1	29-04-1994
			PL 302309 A1	25-07-1994
			WO 9324243 A1	09-12-1993
			US 5378510 A	03-01-1995
			US 5645643 A	08-07-1997
			US 5704983 A	06-01-1998
WO 9522413	A	24-08-1995	AT 179914 T	15-05-1999
			BR 9505649 A	19-03-1996
			DE 29522125 U1	24-02-2000
			DE 69509597 D1	17-06-1999
			DE 69509597 T2	16-12-1999
			DK 693975 T3	01-11-1999
			EP 0693975 A1	31-01-1996
			ES 2131810 T3	01-08-1999
			JP 8509166 T	01-10-1996
			NO 954105 A	16-10-1995
			WO 9522413 A1	24-08-1995

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Dem. Internationale No

PCT/FR 01/02992

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 9522413 A		US 6276296 B1	21-08-2001
		US 6149982 A	21-11-2000
		US 5849366 A	15-12-1998
		ZA 9501048 A	12-10-1995
-----			